

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2014

ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ

Θέμα Α

A1: γ, A2: β, A3: α, A4: β, A5: β

Θέμα Β

B1: Σ ή Λ (ελλιπής διατύπωση), Λ, Σ, Σ, Σ

B2:

α) Οι διαφορές μεταξύ σ και π δεσμού είναι:

α. Στον σ δεσμό υπάρχει καλύτερη επικάλυψη των τροχιακών επομένως είναι ισχυρότερος από τον π.

β. Η δημιουργία π δεσμού απαιτεί τη ύπαρξη σ δεσμού ενώ ο σ μπορεί να σχηματιστεί ανεξάρτητα και έτσι είναι ο πρώτος που πραγματοποιείται.

γ. Στον σ δεσμό έχουμε περιστροφή γύρω από τον άξονά του ενώ στον π όχι.

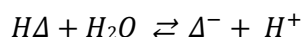
δ. Ο σ δεσμός μπορεί να δημιουργηθεί με s-s, s-p, p-p ενώ ο π μόνο με πλευρική επικάλυψη p τροχιακών.

ε. Στον σ δεσμό το κοινό ζεύγος έχει μέγιστη πιθανότητα να βρίσκεται μεταξύ των δύο πυρήνων, κατά μήκος του άξονα που τους συνδέει ενώ στον π δεσμό η πιθανότητα εύρεσης μεγιστοποιείται πλευρικά του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες.

Όποιες δύο διαφορές από αυτές τις πέντε απαντούν στην ερώτηση.

β) Το στοιχείο ανήκει στην δεύτερη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα γιατί απαιτήθηκε υπερβολικά υψηλή ενέργεια για την απόσπαση του τρίτου ηλεκτρονίου, οπότε κατά την δεύτερη απόσπαση ηλεκτρονίου απέκτησε την πολύ σταθερή δομή ευγενούς αερίου. Επομένως είχε δύο ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα.

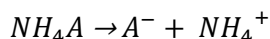
γ)



$$K_{\alpha H\Delta} = \frac{[\Delta^-][H^+]}{[H\Delta]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{[\Delta^-] \cdot 10^{-3}}{[H\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = 10^{-2} = 0,01$$

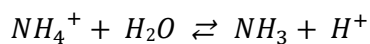
Αφού $[H\Delta] = 100 [\Delta^-] > 10 [\Delta^-]$ επικρατεί το όξινο χρώμα του δείκτη, δηλαδή το κόκκινο.

δ)

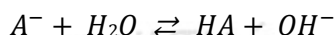


Τα ιόντα NH_4^+ και A^- προέρχονται και τα δύο από ασθενείς ηλεκτρολύτες NH_3 και HA , επομένως και τα δύο υδρολύονται.

Υδρόλυση κατιόντος:



Υδρόλυση ανιόντος:

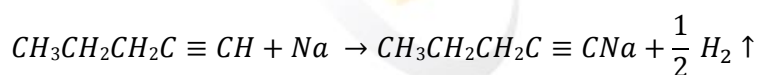


Το pH του διαλύματος είναι 8, επομένως το διάλυμα είναι βασικό και $[OH^-] > [H^+]$.
 Οπότε η $K_{bA^-} > K_{aNH_4^+}$ και $K_{bNH_3} > K_{aHA}$. Άρα $K_{aHA} < 10^{-5}$.

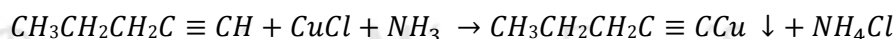
Θέμα Γ

Γ1:

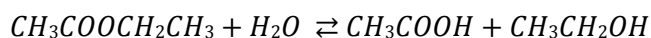
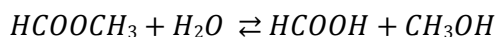
α. 1. Στο δοχείο θα προσθέσουμε νάτριο και αν περιέχεται σε αυτό το πεντίνιο-1 τότε θα ελευθερωθεί αέριο υδρογόνο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται μόνο για αλκίνια που έχουν σε ακραία θέση τον τριπλό δεσμό:



2. Εναλλακτικά, από την αντίδραση με αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού, εάν περιέχεται το πεντίνιο-1 το οποίο διαθέτει όξινο υδρογόνο θα παραχθεί κεραμέρυθρο ίζημα σύμφωνα με την αντίδραση:

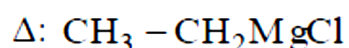
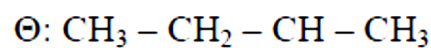
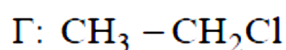
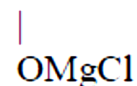
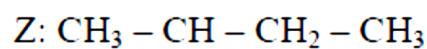
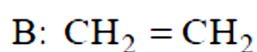
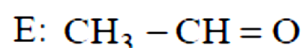
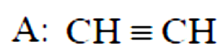


β. Με υδρόλυση των εστέρων παράγονται αλκοόλες, μεθανόλη και αιθανόλη αντίστοιχα. Εάν παραχθεί η αιθανόλη, τότε με προσθήκη αλκαλικού διαλύματος ιωδίου θα πραγματοποιηθεί αλοφορμική αντίδραση και θα παραχθεί ιωδοφόρμιο, το οποίο έχει χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα.





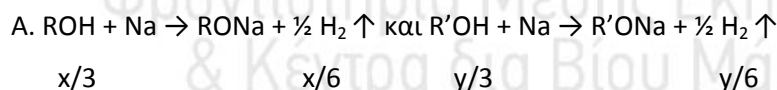
Γ2: Η ένωση Α είναι το ακετυλένιο, το οποίο παράγει την ένωση Ε, ακεταλδεΐδη. Επίσης, αντιδρώντας με υδρογόνο δίνει αιθένιο Β, το οποίο με αντίδραση προσθήκης με HCl δίνει χλωροαιθάνιο, Γ. Από την Γ παίρνουμε το αντιδραστήριο Grignard Δ, αιθυλομαγνησιοχλωρίδιο, το οποίο αντιδρώντας με την ακεταλδεΐδη δίνει ενδιάμεσα την ένωση Ζ και τελικά την αλκοόλη Θ, βουτανόλη-2. Η αλκοόλη Θ οξειδώνεται παρουσία διχρωμικού καλίου και αλλάζει το χρώμα του διαλύματος.



Γ3: Έχουμε μείγμα δύο αλκοολών ROH και R'OH με συνολική μάζα $m=44,4g$. Εάν συμβολίσουμε με $C_nH_{2n+1}OH$ και $C_\mu H_{2\mu+1}OH$ τους συντακτικούς τύπους και με x και y τα mol κάθε αλκοόλης στο μείγμα τότε:

$$m = x(14n+18) + y(14\mu+18) = 44,4$$

Σε κάθε μέρος υπάρχει $1/3$ κάθε αλκοόλης, επομένως $x/3$ και $y/3$ mol .

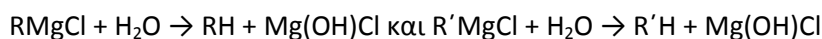


Το παραγόμενο αέριο έχει όγκο 2,24L άρα είναι 0,1mol οπότε $x/6 + y/6 = 0,1 \Rightarrow x + y = 0,6$.

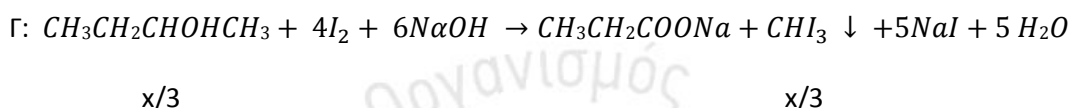
B. Το οργανικό προϊόν που προκύπτει από αυτή την σειρά αντιδράσεων είναι αλκάνιο και αφού είναι μόνο ένα, αυτό σημαίνει ότι $n = \mu$. Έτσι, $(14n+18) \cdot (x + y) = 44,4 \Rightarrow n = 4$.

Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι:





Επομένως έχουμε δύο βουτανόλες οι οποίες παράγουν και οι δύο βουτάνιο. Πρόκειται, έτσι, για τις βουτανόλη-1 και βουτανόλη-2. Η βουτανόλη-2 δίνει την αλοφορμική αντίδραση, από την οποία θα βρούμε την αναλογία mol των δύο αλκοολών στο μείγμα.



Επομένως, $x/3 = 0,05 \Rightarrow x = 0,15 \text{ mol}$ και $y = 0,45 \text{ mol}$.

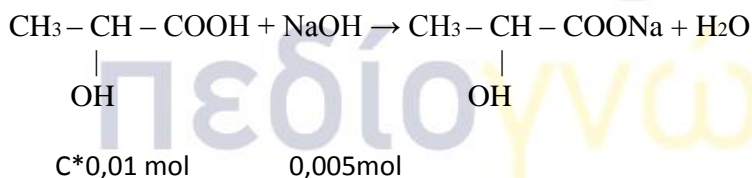
Άρα το μείγμα αποτελείται από 0,45 mol βουτανόλης-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ και από 0,15 mol βουτανόλης-2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Θέμα Δ

Δ1: Το περιεχόμενο των δοχείων από το πιο όξινο στο πιο βασικό είναι:

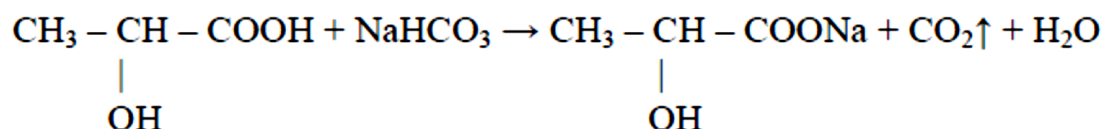
1: Y3 - HCl, 2: Y5 - NH₄Cl, 3: Y1 - NaNO₃, 4: Y2 - NH₃, 5: Y4 - NaOH

Δ2: Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:

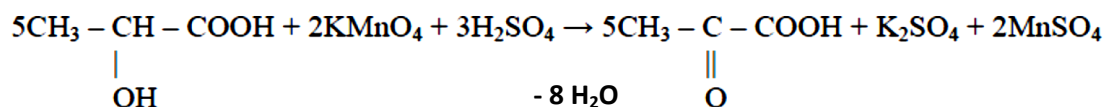


Άρα η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος είναι $C = 0,005/0,01 = 0,05\text{M}$.

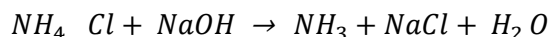
Για την ανίχνευση του -COOH προσθέτουμε όξινο ανθρακικό νάτριο, οπότε ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Για την ανίχνευση του -OH, λόγω του ότι το γαλακτικό οξύ συμπεριφέρεται ως δευτεροταγής αλκοόλη, μπορούμε να αποχρωματίσουμε ερυθροϊώδες όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Δ3: Εάν V_1 και V_2 είναι οι όγκοι των διαλυμάτων NaOH και NH_4Cl αντίστοιχα, έχουμε:



Αρχικά (mol)	$0,1V_2$	$0,1V_1$	-	-
Αντ/Παρ (mol)	$0,1V_1$	$0,1V_1$	$0,1V_1$	$0,1V_1$
Τελικά (mol)	$0,1V_2 - 0,1V_1$	-	$0,1V_1$	$0,1V_1$

Για να έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα, το χλωριούχο αμμώνιο είναι σε περίσσεια, επομένως αντιδρά όλη η ποσότητα του καυστικού νατρίου.

Η συγκέντρωση του χλωριούχου αμμωνίου είναι $C_1 = (0,1V_2 - 0,1V_1)/(V_1 + V_2)$ και η συγκέντρωση της αμμωνίας $C_2 = 0,1V_1/(V_1 + V_2)$.

Από το Δ1 έχουμε ότι $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ και $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$. Έτσι, από την σχέση Henderson-Hasselbalch προκύπτει ότι:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow$$

$$9 = 9 + \log \frac{0,1 \cdot V_1}{0,1 \cdot (V_2 - V_1)} \Rightarrow$$

$$\frac{0,1 \cdot V_1}{0,1 \cdot (V_2 - V_1)} = 1 \Rightarrow$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$



Δ4: Προσθέτοντας νερό στα διαλύματα, το pH τους θα τείνει προς την τιμή του ουδέτερου διαλύματος του νερού, pH = 7. Για να μεταβληθεί κατά μία μονάδα το pH του ρυθμιστικού διαλύματος Y6 πρέπει πρακτικά να γίνει «άπειρη αρραίωση» άρα $\omega > x$ και $\omega > y$.

Για την διάταξη των x, y έχουμε:

A. Αμμωνία:

M	NH ₃	+	H ₂ O	⇌	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
Αρχικά	c				-		-
Αντιδρούν/ Παράγονται	-x				+x		+x
Τελικά	c-x				x		x

Το pH του διαλύματος Y2 από 11 θα πρέπει να μειωθεί και να αποκτήσει τιμή 10. Άρα pOH=4 και $[OH^-]=10^{-4}=x$.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c-x} \cong \frac{x^2}{c} = \frac{10^{-8}}{c} \Rightarrow c = 10^{-3}M$$

$$0,1V = 10^{-3} \cdot (V + x) \Rightarrow x = 99V$$

B. Υδροξείδιο του νατρίου:

M	NaOH	→	Na ⁺	+	OH ⁻
	c		c		c

Το pH του διαλύματος Y4 θα πρέπει να μειωθεί από 13 και να αποκτήσει τιμή 12. Άρα pOH=2 και $[OH^-]=10^{-2}M$.

$$0,1V = 10^{-2} \cdot (V + y) \Rightarrow y = 9V$$

& Κέντρα δια Βίου Μάθησης

Οπότε τελικά καταλήγουμε στο ότι: $\omega > x > y$